

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001114820

PUBLICATION DATE : 24-04-01

APPLICATION DATE : 21-10-99

APPLICATION NUMBER : 11299922

APPLICANT : FUJI XEROX CO LTD;

INVENTOR : INABA YOSHIHIRO;

INT.CL. : C08F 8/00 B41J 2/01 B41M 5/00 C09D 11/00

TITLE : TEMPERATURE SENSING COLORED POLYMER COMPOSITION, TEMPERATURE SENSING COLORED POLYMER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND INK FOR INK JET RECORDING

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a temperature sensing colored polymer composition having a high tinting strength and high dispersion stability (solution stability) and capable of forming polymer particles having a sharp particle diameter distribution by heating, to produce the temperature sensing colored polymer, to provide a method for producing the temperature sensing colored polymer and to obtain an ink for ink jet recording and especially the temperature sensing colored polymer composition capable of providing long-term preservation stability and preventing an image from feathering when used for the ink jet recording.

SOLUTION: This temperature sensing colored polymer composition comprises the temperature sensing colored polymer prepared by reacting a water-soluble polymer in which the polymer comprises an N-alkyl-substituted (meth)acrylamide monomer having a lower critical solution temperature(LCST) and a cationic monomer as at least copolymerization components with an anionic dye in an aqueous medium. The temperature sensing colored polymer is produced and the method for producing the temperature sensing colored polymer is obtained. An ink for the ink jet recording comprises the temperature sensing colored polymer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114820

(P2001-114820A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

2 C 0 5 6

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E 2 H 0 8 6

B 4 1 M 5/00

C 0 9 D 11/00

4 J 0 3 9

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平11-299922

(22) 出願日

平成11年10月21日 (1999. 10. 21)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 尾崎 忠義

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 稲葉 義弘

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感温性着色ポリマー組成物、感温性着色ポリマーおよびその製造方法、ならびにインクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 高い着色力を有し、分散安定性（溶液安定性）が高く、かつ加熱により粒径分布がシャープなポリマー粒子が形成される感温性着色ポリマー組成物、該感温性着色ポリマーおよびその製造方法、ならびにインクジェット記録用インクを提供すること。特に、インクジェット記録用に用いた場合、長期保存安定性と画像のフェザリングの防止が可能な感温性着色ポリマー組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリマーが下限臨界共溶温度（LCST）を持つN-アルキル置換（メタ）アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重合成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料とを反応させた感温性着色ポリマーを水性媒体中に含有してなる感温性着色ポリマー組成物、該感温性着色ポリマーおよびその製造方法、ならびにインクジェット記録用インク。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料とを反応させた感温性着色ポリマーを水性媒体中に含有してなる感温性着色ポリマー組成物。

【請求項2】 水、水溶性有機溶媒、およびポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料とを反応させた感温性着色ポリマーを含むインクジェット記録用インク。

【請求項3】 ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料を反応させたことを特徴とする感温性着色ポリマー。

【請求項4】 ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも含むモノマーを共重させ、その後アニオン染料と反応させることを特徴とする、感温性着色ポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペイント、水性塗料、紙塗工剤、フィルム用コーティング材等から記録材料にまで広く用いることが可能な着色ポリマー組成物およびその製造方法に関するものであり、特に、筆記具、マーカー、マーキングペン等から、各種印刷機、インクジェットプリンタ、その他の画像形成装置に用いられるインク記録材料として好適に用いることができる、温度によって水への溶解性を変化させることが可能な着色ポリマー組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、インクジェット用インクには水性染料や顔料を水に溶解または分散したインクが使用されている。しかし、このタイプのインクは用紙内部へのインクのにじみ(フェザリング)、インクの裏抜けが生じ易いという問題がある。また、顔料を水系媒体に分散させたインクの場合、顔料の凝集が発生しやすく、インクの貯蔵、分散安定性等に問題があった。また、ラテックスを染料または顔料で着色したインクが提案されているが、同様に長期保存によってラテックスが凝集・沈降してしまうという問題があった。これらの問題に対して、色材とLCST(下限臨界共溶温度)を持つ水溶性ポリマーを含有したインクが提案されている。上記ポリマーは室温付近では溶解しているが、ポリマーのLCST以上に加熱することによって会合疎水化し、インクの粘度が低下し、さらに冷却すると再溶解・増粘するという特

性を有している。インクの加熱によって得られる着色会合体を記録媒体に付着させると、温度の低下と共に会合体が増粘するため、インクの記録媒体内部への浸透が抑制できるというものである。

【0003】特開平6-248208号公報には、可逆的熱ゲル化特性を有する水溶性セルロースエーテルを含有したインクが開示されている。この場合、発色性、定着性に優れ、フェザリングの少ない印刷物が得られるが、ゲルの冷却による再溶解速度が低いという特徴から、高速印字には適さないという問題があった。特開平6-248208には、ポリビニルアセタール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリイソプロピルアクリルアミドから選択される少なくとも1種の水溶性ポリマーと一価アルコールを含有し、60℃～80℃の範囲において液組成物が均一溶液であることを特徴とするインクが開示されている。この場合、定着性に優れ、発色性の良好な画像形成が可能となるが、記録媒体にインクが付着した際、色材が上記ポリマーと結合していないため、色材の記録媒体中への浸透が完全に抑えられず、フェザリングの発生をなくすることはできないという問題があった。

【0004】特開昭60-11542号公報には熱可逆的に転移温度以上で感熱ゲル化し、かつ乾燥によって水不溶性となるポリマー物質を含んでなるインクジェット用水性インクが開示されている。この場合、高い画像濃度を有しフェザリングやブリーディングのない画像形成が可能となるが、会合体の析出には有機溶媒、アンモニアの揮発を伴うものがあり、画像形成時に異臭が発生するという問題があった。一方、ポリマーまたはゲルの染料による着色方法も広く知られている。特開昭60-11542には水溶性ポリマーをカチオン染料によって着色したポリマーが開示されている。この場合、長期保存安定性と耐光性に優れた画像形成が可能となるが、耐水性に問題があった。またポリマーの着色において、70℃以上という高温でかつ1時間以上の混合、かつ酸性下での処理を必要とし、製造コストおよび処理工程での安全性が懸念される。また、着色粒子としてエマルジョンと混合させる旨記載されているが、工程が増えるばかりでなく、製品の均一性、経時保存性に問題があった。

【0005】特開平4-274480号公報にはアクリル系モノマーとアントラキノン等の染料を結合させた後、重合を行った着色ゲルを用いた表示素子が開示されている。この場合、温度変化によって膨潤・収縮を繰り返す着色したゲルが得られるが、染料含有モノマーの合成・精製という工程が増えること、モノマーの重合阻害が発生しやすいことなどの問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記問題点を解決し、高い着色力を有し、分散安定性(溶液安定性)が高く、かつ加熱により粒径分布がシ

ャープなポリマー粒子が形成される感温性着色ポリマー組成物、感温性着色ポリマーおよびその製造方法、ならびにインクジェット記録用インクを提供することにある。

【0007】

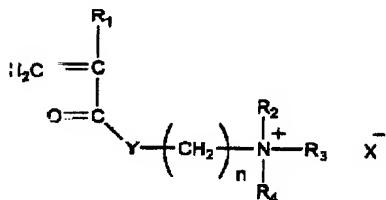
【課題を解決するための手段】上記目的は以下の感温性着色ポリマー組成物、インクジェット記録用インク、前記組成物のための感温性着色ポリマー、およびその製造法を提供することにより解決される。

(1) ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重合成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料とを反応させた感温性着色ポリマーを水性媒体中に含有してなる感温性着色ポリマー組成物。本発明の感温性着色ポリマーの水溶液は溶液安定性に優れ、高い着色力を有している。また前記水溶液の加熱によって生ずる凝集ポリマー粒子も安定でかつ粒径分布がシャープであり、また、加熱・冷却を繰り返して行っても粒径が変化することがない(凝集しない)。

(2) カチオン性モノマーが下記構造式で示される4級化アンモニウム塩基含有化合物であることを特徴とする、前記(1)に記載の感温性着色ポリマー組成物。

【0008】

【化1】



【0009】ここで、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 、 R_3 および R_4 はそれぞれ炭素数1~10のアルキル基またはアラルキル基を示し、 n は1ないし6の整数を示す。 R_2 および R_3 が結合して一つの環を形成してもよい。 X^- はハロゲンイオン、または構造中に $-COO^-$ 基もしくは $-SO_3^-$ 基を有するアニオンを表す。 Y は酸素または NR_5 を示し、 R_5 は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。

(3) 水、水溶性有機溶媒、およびポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも共重合成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料とを反応させた感温性着色ポリマーを含むインクジェット記録用インク。本発明のインクジェット記録インクは、前記(1)に記載の感温性着色ポリマーを含むため、貯蔵安定性が高く、またフェザリングのない高発色の記録物を得ることができる。

(4) ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、

カチオン性モノマーとを少なくとも共重合成分として含む水溶性ポリマーと、アニオン染料を反応させたことを特徴とする感温性着色ポリマー。本発明の感温性着色ポリマーは、水溶液とした状態で前記(1)に記載の優れた特性を有する。

(5) ポリマーが下限臨界共溶温度(LCST)を持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーと、カチオン性モノマーとを少なくとも含むモノマーを共重合させ、その後アニオン染料と反応させることを特徴とする、感温性着色ポリマーの製造方法。本発明の感温性着色ポリマーは、製造工程が少なく低コストで、安全に製造することが可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明者らは、上記の目的を達成するために、N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドとカチオン性モノマーとの共重合によって得られるカチオン性ポリマーとアニオン染料との反応を利用して得られる着色ポリマー含有インクについて鋭意研究を重ねてきた。その結果、ポリマーがLCSTを持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドを、カチオン性モノマーと共重合させ、ポリマー中にランダムに存在するカチオン性基を、アニオン染料と反応させることにより上記問題点を克服できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、ポリマーが少なくともLCSTを持つN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、カチオン性モノマーとを共重合することによって得られる感温性カチオンポリマーをアニオン染料で染色することによって、十分な着色濃度と良好な分散安定性(溶液安定性)を有し、かつその水溶液の加熱により粒径分布がシャープなポリマー粒子が形成される感温性着色ポリマーが得られることを見出し、本発明を完成させた。

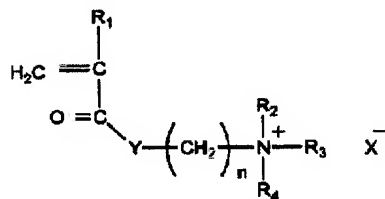
【0011】本発明における感温性着色ポリマーは、ポリマーがLCST特性を示すN-アルキル置換アクリルアミドと、カチオン性モノマーとの共重合によって得られる感温性カチオンポリマーを重合時、または重合後に添加するアニオン染料で染色することで得られる。一般的に下限臨界共溶温度LCSTは、Low Critical Solution Temperatureを意味し、LCST特性とは、ある物質について、溶媒に対する溶解性がある温度より低い場合には溶解するが、その温度以上では溶解しない特性を意味し、本発明においては、N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドのポリマーが水性液体、たとえば水、水と親水性有機溶媒(低級アルコール等)との混合溶媒に対する溶解性がLCST特性を示すことを意味する。本発明におけるLCST温度は、感温性着色ポリマー組成物の用途によっても異なるが、たとえばインクジェット用インクに用いる場合には、LCST温度は、室温ないし該インクの加熱温度、たとえば100℃の範囲内にあることが好ましい。

【0012】本発明のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドとしては、ポリマーがLCSTを持つ(メタ)アクリルアミド系モノマーの少なくとも一つ以上から選ぶことができる。詳細には、N-シクロプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピルアクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン、N-テトラヒドロフリルアクリルアミド等が挙げられる。LCSTが室温以上であることが必要となるため、N-シクロプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-アクリロイルピロリジンが好ましい。

【0013】これらのモノマーを用いることによって、水溶液をLCST以上に加熱することで着色ポリマーは疎水粒子化することができる。記録媒体が紙等の親水性物質の場合、水系溶媒はすばやく記録媒体に浸透し、着色ポリマーのみが記録媒体表面付近に残存するためフェザリングが防止できるという利点を持っている。全モノマー中の上記N-アルキル置換アクリルアミドの割合は30～99モル%の範囲で選ばれるのが好ましい。さらに好ましくは40～95モル%である。30モル%より少ない場合には加熱時の粒子形成が困難になり、99モル%を超える場合には、ポリマーの着色性・分散安定性が低下する。また本発明で用いるカチオン性モノマーとしては、ポリマーにカチオン性を導入するために通常使用される分子中に重合性基とカチオン性基を有するモノマーが特に制限なく使用できるが、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性モノマー、および下記構造式で示される四級化アンモニウム塩基を有する(メタ)アクリル酸エステルあるいは(メタ)アクリルアミド等が好ましく使用できる。

【0014】

【化2】



【0015】ここで、 R_1 は水素原子またはメチル基、 R_2 、 R_3 、 R_4 は炭素数1～10のアルキル基、またはアラルキル基、 n は1から6の整数。さらに、 R_2 、 R_3 とはそれぞれ末端が結合して一つの環を形成していてもよい。 X^- はハロゲンイオン、または構造中に $-COO^-$

基または $-SO_3^-$ 基を有するアニオンを示す。 Y は酸素または NR_5 を示す。ただし、 R_5 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。

【0016】具体的には、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド等のN-置換(メタ)アクリルアミド類、また、N-メチル-N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド等、N-メチル-N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド等のN,N-二置換(メタ)アクリルアミド類等をメチルクロライド、エチルクロライド、メチルプロマイド、エチルプロマイドジメチル硫酸、ジエチル硫酸、クロル酢酸メチル等の四級化剤で四級化反応して得られる化合物であり、これらのモノマーの少なくとも一種以上を用いることができる。全モノマー中のカチオン性モノマーの割合は1～70モル%の範囲で選ばれるのが好ましい。さらに好ましくは5～60モル%である。1モル%より少ないと分散安定性と十分な着色性が得られず、70モル%を超える場合には凝集が発生し、分布のシャープな微小の粒子を得ることができない。またポリマーに感温性を付与するモノマーとカチオン性を付与するモノマーとの相対的割合は95:5～70:30の範囲にあることが、着色性と加熱時の分散安定性の点からみて好ましい。

【0017】この他に水溶性とLCST特性を損なわない範囲で各種モノマーを共重合成分として用いることができる。具体的には、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ナトリウム、(無水)マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等が好適であるが、これらのモノマーは全モノマー中の50wt%以下が好ましく、さらに好ましくは20wt%以下である。また、酢酸ビニルと共に重合を行い、部分鹸化によってポリビニルアルコール部を持つポリマーとしてもよい。共重合によって得られた感温性カチオ

ンポリマーの分子量は1万以上100万以下であることが好ましい。1万以下の場合、感温性と着色性が共に不十分となり、100万を超えた場合には、再溶解速度が遅くなったり、水溶液が糸を引くようになるため好ましくない。

【0018】感温性着色ポリマーの重合法は特に限定はなく、水溶液重合、溶液重合、沈殿重合、その他公知の重合法を用いることができる。重合に使用する開始剤は従来の重合開始剤が利用できる。例えば、過酸化水素系開始剤、アゾ系開始剤のいずれであってもよい。具体的には、反応溶媒が水である場合、例えば、過酸化水素系水溶性開始剤として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、トープチルヒドロペルオキシド等が、アゾ系水溶性剤として、2, 2'-アゾビス[N-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(2-メチルN-フェニルプロピオンアミジン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン]二塩酸塩、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等が挙げられる。また、メタノール、エタノール等のモノマーを溶解しうる親水性有機溶媒を少なくとも一種類を用いた反応溶媒中での重合においては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレート等を用いることができる。

【0019】ラジカル重合を促進させるために、例えば、ピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、L-アスコルビン酸およびその塩、亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤、グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムなどのキレート剤を併用することができる。また、生成するポリマーの分子量を制御するため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、トードデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類、四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン系化合物が通常モノマーの総量に対して、0.001~10wt%を重合時に添加することができる。重合に用いる溶媒としては、重合反応中に原料のモノマーに対して実質的に不活性であり、かつ原料および生成するポリマーを溶解することができればよく、具体的には、水または水と均一に混合可能な親水性有機溶媒あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。親水性有機溶媒

としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等が上げられる。反応溶媒として親水性有機溶媒を用いた場合には、感温性カチオンポリマーがLCST特性を示すため、また人体への接触危険性を取り除くために、親水性有機溶媒を留去するなどして除去した後に純水によって再分散することが好ましい。ただし、親水性有機溶媒がメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコールの場合には、インクの吐出性能を向上させるためインク全量に対して0~10wt%の範囲で残留させておいてもよい。

【0020】共重合によって得られた感温性カチオンポリマー水溶液中はホモポリマー、未反応のモノマー、および開始剤等の不純物を含んでいる。これらの不純物を除去するために、限外ろ過、透析等の従来公知の分離法を用いて感温性カチオンポリマーを精製することができる。また、本発明で感温性カチオンポリマーの染色に使用するアニオン染料は、アニオン性を含有する水溶性染料を意味する。ここで言うアニオン染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然含まれる。本発明で使用するアニオン染料としては、カラーインデックス(COLOUR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料および食用染料であれば特に制限はない。又、カラーインデックスに記載のない染料でもアニオン性を有するものであれば、特に問題なく使用することが出来るが、反応性の観点から分子内にアニオン性基のみを持つ染料が特に好ましい。

【0021】本発明において使用することが可能な水溶性アニオン性染料としては、例えば、C.I.ダイレクトブラック-2、-4、-9、-11、-17、-19、-22、-32、-80、-151、-154、-168、-171、-194、-195、C.I.ダイレクトブルー-1、-2、-6、-8、-22、-34、-70、-71、-76、-78、-86、-112、-142、-165、-199、-200、-201、-202、-203、-207、-218、-236、-287、-307、C.I.ダイレクトレッド-1、-2、-4、-8、-9、-11、-13、-15、-20、-28、-31、-33、-37、-39、-51、-59、-62、-63、-73、-75、-80、-81、-83、-87、-90、-94、-95、-99、-101、-110、-189、-227、C.I.ダイレクトバイオレット-2、-5、-9、-12、-18、-25、-37、-43、-66、-72、-76、-84、-92、-107、C.I.ダイレクトイエロー-1、-2、-4、-8、-11、-12、-26、-27、-28、-33、-34、-41、-44、-48、-58、-86、-87、-88、-132、-135、-142、-144、-173、C.I.フードブラック-1、-2、C.I.アシッドブラック-1、-2、-7、-16、-24、-26、-28、-31、-48、-52、-63、-107、-112、-118、-119、-121、-156、-172、-194、-208、C.I.アシッドブルー-1、-7、-9、-15、-22、

-23、-27、-29、-40、-43、-55、-59、-62、-78、-80、-81、-83、-90、-102、-104、-111、-185、-249、-254、C.I.アシッドレッド-1、-4、-8、-13、-14、-15、-18、-21、-26、-35、-37、-52、-110、-144、-180、-249、-257、C.I.アシッドイエロー-1、-3、-4、-7、-11、-12、-13、-14、-18、-19、-23、-25、-34、-38、-41、-42、-44、-53、-55、-61、-71、-76、-78、-79、-122等が挙げられる。

【0022】感温性カチオンポリマーとアニオン染料との反応（染色）は重合時または重合終了後、室温から重合反応温度までの範囲で染料水溶液を添加することによって可能であるが、重合終了後に行うことが好ましい。本発明によれば、高温での処理を必要としないばかりか、染色に必要な時間は最低1分でよく、長くても2時間で完了することができる。感温性カチオンポリマーとアニオン性染料との反応は当量で行われるので、アニオン性染料の添加量は、最大、ポリマー中のカチオン性基の当量に相当する添加量まで変化させることにより、ポリマーの着色濃度を制御することができる。アニオン染料を過剰に添加しすぎると、水系分散媒に遊離する染料が生じるため好ましくない。遊離の染料が存在する場合には、透析、限外ろ過等の従来公知の分離法によって遊離の染料を除去することもできる。また、染料水溶液の濃度はポリマー中のカチオン性基との反応から、比較的高濃度で行うのが好ましく、0.1～50wt%、さらに好ましくは0.1～20wt%の範囲で添加すればよい。

【0023】また、本発明において、分子内にカルボン酸等の弱酸の官能基を持つ染料での染色において界面活性剤の添加も可能である。使用できる界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤であれば何でもよく、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類などから任意に選ぶことができる。界面活性剤の添加量は、若干量で効果があり、ポリマーに対して0～10wt%、好ましくは0～5wt%である。界面活性剤は重合後の染色時に添加しても、また重合時に添加してもよい。

【0024】上記のようにして合成した本発明の感温性着色ポリマーの水溶液（水溶性有機溶媒を含んでいてよい。以下に同じ）は安定（分散安定性）であり、したがって該ポリマーをインクジェット用記録インクに用いた場合、インク貯蔵性が長期間に亘り極めて良好である。また、本発明の感温性着色ポリマーには前記のようなカチオン性モノマーを導入したことにより、着色剤がポリマー分子に化学的に結合するため、ポリマーと着色剤の

結合は強固であり、たとえば感温性着色ポリマーに水洗等の処理を加えても着色剤がポリマー分子から離脱することはない。したがって、本発明の感温性着色ポリマーをインクジェット記録用材料に用いた場合、着色力が高くまた滲みなどが生ずることもない（高発色でフェザリングがない）、優れた記録特性が得られる。また、本発明の感温性着色ポリマーにカチオン性モノマーを導入したことにより、N-アルキル置換アクリルアミドのLCST以上に加熱するとポリマー粒子の析出時にポリマー中のカチオン性基が粒子表面に局在化し、水に不溶化したN-アルキル置換基は粒子内部に集中する。そのため、粒子表面のカチオン性基による静電反発が作用し、ポリマー粒子が互いに凝集することを防止できるという特徴を持っている。したがって、加熱によって不溶化した凝集ポリマー粒子は粒径分布がシャープであるという特性を有している。さらに、本発明の感温性着色ポリマーの水溶液に加熱・冷却処理を繰り返して行ってもポリマー粒子が凝集することなく、ポリマー粒子の粒径は初期の状態から変化することがない。

【0025】本発明の感温性着色ポリマーをインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの溶媒に添加剤として、ノズルの耐目詰まり性、保湿性を改善するために、親水性高沸点低揮発性溶媒を加えることもできる。用いられる親水性高沸点低揮発性溶媒としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の高沸点低揮発性の多価アルコール類が用いられ、あるいはそれらのモノエーテル化物、ジエーテル化物、エステル化物、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられ、その他、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の含窒素有機溶剤等の水溶性有機溶剤も使用することができる。

【0026】またインクの主溶媒である水に対して、乾燥性、浸透性の向上を目的として、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、iso-ブタノール、tert-ブタノール等の一価アルコールを添加することもできる。本インクの水溶性溶媒には定着性向上剤として水溶性ポリマーを溶解させて用いることもできる。例えば、ポリエチレンオキサイド等のポリアルキルオキサイド、ポリビニルピロリド

ン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、アルカリ可溶型のアクリル酸系樹脂、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、アラビアゴム、アルギン酸、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルエーテル、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール、 α -シクロデキストリン、グルコース、キシロース、スクロース、マルトース、アラビノース、マルチトール、デンプン等の単糖類、二糖類、多糖類、配糖体等が挙げられる。

【0027】

【実施例】次に本発明を実施例に基づき、さらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制限されるものではない。なお、実施例中、パーセントは特に断りがなければ重量基準を示す。

合成例1-感温性ポリマーの合成(1)-

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を備えた500ml四つ口フラスコにN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAMと略称する。以下同様)25.75g、塩化メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウム(METMACと略称する。以下同様)4.68gにイオン交換水を加えて240gとした。このときのモノマーのモル比はNIPAM/METMAC=85/15である。ついで、内容物を激しく攪拌しつつ、フラスコ内を窒素置換した後25℃に加熱し、その温度を保ちながら1%過硫酸カリウム水溶液5gと1%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5gを添加し、24時間重合を行い、無色透明のポリマー水溶液(固形物濃度11%)を得た。NIPAM/METMAC(モル比)がおおよそ85/15の感温性ポリマー(1)が得られた。得られたポリマー水溶液を33℃(LCST温度)以上に加熱するとポリマー粒子が析出し、水溶液は白濁し、この白濁溶液を冷却すると無色透明になった。白濁した状態で堀場製作所社製粒度分布計LA-920を用いて測定したところ、粒径は0.14 μ mであった。この感温性カチオンポリマー(1)を限外ろ過を35℃で加熱しながら行い、METMACホモポリマーを除去した。

【0028】合成例2-感温性ポリマーの合成(2)-モノマーとしてNIPAM10.97g、METMAC1.99g(モノマーモル比91/9)を加えて反応温度を70℃において、開始剤に0.3%過硫酸カリウム水溶液5gを用いて合成例1と同様な操作を行った。NIPAM/METMAC(モル比)がおおよそ91/9の感温性ポリマー(2)を得た。得られた感温性カチオンポリマー(2)の水溶液を33℃以上に加熱すると、水溶液は白濁した。白濁時のポリマー粒径は0.14 μ mであった。

【0029】合成例3-感温性ポリマーの合成(3)-溶媒としてイオン交換水の代わりにエタノールを、開始剤として過硫酸カリウムの代わりに2,2'-アゾビス

イソブチロニトリルの1%エタノール溶液1gを用いた以外は、前記合成例2と同様の操作を行い、ポリマー溶液を得た。NIPAM/METMAC(モル比)がおおよそ91/9の感温性ポリマー(3)が得られた。このポリマー溶液のエタノールを留去後、析出した感温性カチオンポリマー(3)に純水50gを添加し再分散した。このポリマー水溶液を35℃に加熱すると白濁し、さらに冷却すると白濁が消え無色透明になった。白濁時の粒径を測定すると、0.69 μ mであった。

【0030】比較合成例1

モノマーのMETMACを除いた以外は合成例1と同様の操作によって、ポリマー(A)を得た。ポリマー水溶液を35℃に加熱すると、白濁凝集物が得られた。

【0031】比較合成例2

モノマーのNIPAMを除いた以外は合成例1と同様の操作によって、ポリマー(B)を得た。ポリマー水溶液を35℃に加熱しても、ポリマーの白濁現象は見られなかった。

【0032】比較合成例3

モノマーとしてメタクリル酸エチル42g、METMAC8.5gを用いて、反応温度を80℃にした以外は合成例2と同様の操作によって、平均粒径0.33 μ mのカチオン性ラテックスを得た。

【0033】実施例1

合成例1で得られた感温性カチオンポリマー(1)の1%水溶液250gに、C.I.アシッドレッド94の1%水溶液70gを加えて5分間攪拌し、本発明の水溶性インクを得た(カチオン性基は、染料と反応)。染色性を確認する目的で限外ろ過(ろ紙の分画分子量10000)を行ったところ、ろ液は無色透明で染料が完全にポリマーに結合していることが分かった。また、得られたインクを一週間静置させておいたが、凝集物は発生していなかった。この水溶液を35℃に加熱し粒径を測定すると、平均粒径が0.48 μ mで分布はシャープであった。この水溶液は加熱 冷却を繰り返しても粒径の変化はなかった。

【0034】実施例2

合成例2で得られた感温性カチオンポリマー(2)1%水溶液250gに対して、C.I.アシッドレッド88の0.4%水溶液70gを加え5分間攪拌し本発明の水溶性インクを得た(カチオン性基は、染料と反応)。実施例1と同様に限外ろ過を行ったところ、ろ液は無色透明で、染料はポリマーに完全に結合していた。また、得られたインクを一週間静置させたが、凝集物は発生していなかった。この水溶液を実験例1と同様に加熱し粒径を測定すると、平均粒径が0.25 μ mで分布はシャープであった。この水溶液は加熱 冷却を繰り返しても粒径の変化はなかった。

【0035】実施例3

合成例3で得られた感温性カチオンポリマー(3)1%

水溶液 250 g に対して、分子内にアニオン性を二つ有する C. I. ダイレクトイエロー 144 の 1% 水溶液 70 g を加え 5 分間攪拌し本発明の水溶性インクを得た（カチオン性基は、染料と反応）。実施例 1 と同様に限外ろ過を行ったところ、ろ液は無色透明で染料は粒子表面に完全に結合していた。また、得られたインクを一週間静置させたが、凝集物は発生していなかった。この水溶液を加熱し粒径を測定すると、平均粒径が $0.61 \mu\text{m}$ で分布はシャープであった。この水溶液は加熱 冷却を繰り返しても粒径の変化はなかった。

【0036】実施例 4

感温性カチオンポリマー (1) 1% 水溶液 250 g に対して、分子内にアニオン性を二つ有する C. I. アシッドブルー 158 の 1% 水溶液 70 g を加え 5 分間攪拌し本発明の水溶性インクを得た（カチオン性基は、染料と反応）。実施例 1 と同様に限外ろ過を行ったところ、ろ液は無色透明で染料は粒子表面に完全に結合していた。また、得られたインクを一週間静置させたが、凝集物は発生していなかった。この水溶液を加熱し粒径を測定すると、平均粒径が $0.49 \mu\text{m}$ で分布はシャープであった。この水溶液は加熱 冷却を繰り返しても粒径の変化はなかった。

【0037】比較例 1

ポリマー (A) 1% 水溶液 250 g に実施例 1 と同様の操作を行ったところ、限外ろ過のろ液は着色しており、ポリマーは染料によって十分に着色されていなかった。35℃の加熱によって凝集が発生したが、分布のシャープな微小粒子は得られなかった。

【0038】比較例 2

ポリマー (B) 1% 水溶液 250 g に実施例 1 と同様の操作を行ったところ、限外ろ過のろ液は無色透明であ

たが、室温で凝集体が発生した。

【0039】比較例 3

比較合成例 3 で得られたカチオン性ラテックス 1% 分散液 250 g に対して、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、平均粒径が $0.45 \mu\text{m}$ で分布はシャープであった。限外ろ過のろ液は無色透明であった。

【0040】比較例 4

C. I. アシッドレッド 94 の 1% 水溶液 250 g を調製し、染料溶解型の比較インクを作製した。

【0041】〔評価〕テスト印字にはインクジェットプリンタ Desk Jet 1200 [ヒューレットパッカー社製] を用いた。Desk Jet 1200 は紙等の記録媒体を加熱する機能を持ち、印字時における紙の温度は 80℃ であった。得られた 8 種類のインクを専用インクカートリッジに充填し、再生紙 [富士ゼロックス社製 R 紙] にテスト印字を行った。画質評価は、テスト印字部を 2.5 倍のルーペで観察し、ドットの再現性とフェザリングを目視判定し、下記の評価基準に基づきそれぞれ画質を評価した。また、印字部の裏抜け状態を目視判定し評価した。さらに、溶液安定性を評価する目的でインクを 35℃ で 1 ヶ月間静置させた時の沈澱物生成の有無を調べた。沈澱物が発生しないものを○、発生するものを×とした。

(画質評価の基準)

A: フェザリングがなく、ドット形状が良好なレベル

B: フェザリングが少し認められるが、実用上問題は無いレベル

C: フェザリングが目立ち、ドット形状が不良で実用上問題があるレベル

【0042】

【表 1】

	画質	裏抜け	溶液安定性
実施例 1	A	なし	○
実施例 2	A	なし	○
実施例 3	A	なし	○
実施例 4	A	なし	○
比較例 1	C	あり	×
比較例 2	C	なし	×
比較例 3	A	なし	×
比較例 4	C	あり	○

【0043】

【発明の効果】本発明の感温性着色ポリマーの水溶液は溶液安定性に優れ、高い着色力を有している。また前記水溶液の加熱によって生ずる凝集ポリマー粒子も安定でかつ粒径分布がシャープであり、また、加熱・冷却を繰り返して行っても粒径が変化することがない（凝集しな

い）。また本発明の感温性着色ポリマーは、製造工程が少なく低コストで、安全に製造することが可能である。また、この感温性着色ポリマーの組成物をインクジェット記録材料に用いた場合、インクの貯蔵安定性が高く、またフェザリングのない高発色の記録物を得ることができ

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FC01

2H086 BA53 BA56

4J039 AD10 AD12 BE04 CA03 EA32

EA44 GA24

4J100 AL08Q AM17P AM19P AM21P

AM21Q BA32Q BC02P BC53P

CA04 CA31 HB34 HB50 HB52

HB53 HC04 HC09 HC36 HC43

HC54 HC63 HC70 JA01 JA07

